

RECEIVED 15 NOV 2000
WIPO PCT

PCT/JP00/05658
20.09.00
09/807440

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年10月26日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第304446号

出願人
Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月27日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2000-3087661

【書類名】 特許願

【整理番号】 KEN-3859

【提出日】 平成11年10月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 77/56

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府八尾市北木の本5丁目111

 【氏名】 松本 一昭

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市三島2丁目13-13

 【氏名】 大野 良貴

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17

 【氏名】 常石 浩司

【特許出願人】

 【識別番号】 000000941

 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

 【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005027

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

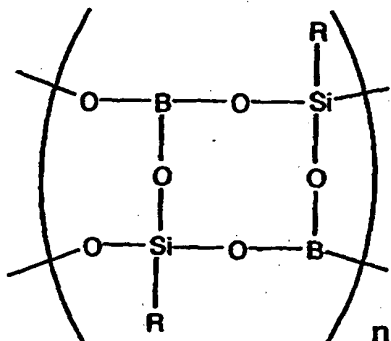
【書類名】 明細書

【発明の名称】 難燃剤及びこれを用いた難燃性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記構造を分子内に含有し、かつ活性基／活性基を含まない炭化水素基の比率が 1 / 4 未満である難燃剤。

【化 1】



(式中、R は 1 価の芳香族炭化水素基を示し、n は 1 以上の数を示す)

【請求項 2】 重量平均分子量が 1 0 0 0 以上、かつトルエン溶媒 1 0 0 m l 中に 1 g 以上溶解することを特徴とする、請求項 1 記載の難燃剤。

【請求項 3】 樹脂 1 0 0 重量部に対して、請求項 1 又は 2 のいずれか 1 項に記載の難燃剤 0. 1 ~ 5 0 重量部を含有することを特徴とする、難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、臭素、塩素、リン、窒素、等の原子を実質的に含有せず、かつ高度な難燃性能を発揮する新規な難燃剤、およびこの難燃剤を用いることにより、臭素、塩素、リン、等の化合物を用いずに高度に難燃化された難燃性樹脂組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

合成樹脂を工業的に利用する場合、例えば電気電子等の分野に利用する場合は

、火災に対する安全性を確保するために、使用する樹脂に対し、UL-94 V-0（米国アンダーライターズラボラトリー規格）に適合するような高度な難燃性が要求される例が多く、このため種々の難燃剤が開発検討されている。近年、ヨーロッパを中心とした環境問題に関する関心の高まりから、シリコン系難燃剤等の非ハロゲン系難燃剤の使用が種々検討されている。

【0003】

シリコン系難燃剤を配合した樹脂組成物として、特公昭62-60421号公報では、熱可塑性非シリコンポリマーに、式 $\text{SiO}_{1.5}$ で示されるT単位を80重量%以上含むポリシロキサン樹脂（ポリシロキサン樹脂の分子量が2000以上6000以下で、フェニル基80%以下、残りがメチル基であることがポリマー組成物の耐燃化には好ましいと記載）を配合した樹脂組成物が開示されている。また、特開平10-139964号公報では、芳香環を含有する非シリコン樹脂に、式 $\text{SiO}_{2/2}$ で示される単位と式 $\text{SiO}_{3/2}$ で示される単位とを有するシリコン樹脂（重量平均分子量は10000以上270000以下）を配合した難燃性樹脂組成物を開示している。一方、特開平10-316868号公報では、アリール含有シリコン化合物とジオルガノポリシロキサン化合物とのコポリマーを含む、芳香族をベースとするポリマーに対する難燃性添加剤が開示されている。

【0004】

しかしながら従来のシリコン系難燃剤は難燃化効果が小さいため、芳香族ポリカーボネート系樹脂など特定の樹脂に添加した時にはある程度の難燃性が得られるものの、芳香族ポリカーボネート系樹脂以外の樹脂に添加した場合にはほとんど難燃性が得られないなど、合成樹脂に汎用的に使用できるものではなかった。また比較的高価であるために汎用樹脂に使用したばあいに経済的に使用できるものではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑み、安価で難燃化効果が大きく、かつ臭素、塩素、リン、窒素、等の原子を実質的に含有しない難燃剤、及び、これを用いて難燃化さ

れた難燃性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

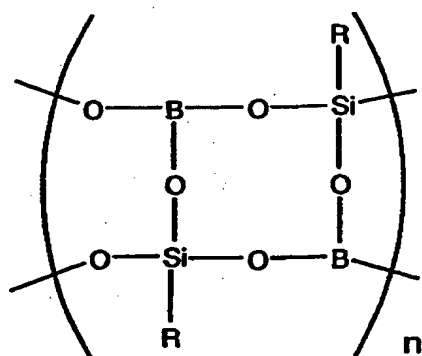
【0006】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明の第1は、下記構造を分子内に含有し、かつ活性基／活性基を含まない炭化水素基の比率が1／4未満の難燃剤に関する。

【0007】

【化2】



(式中、Rは1価の芳香族炭化水素基を示し、nは1以上の数を示す)

好ましい実施態様としては、重量平均分子量が1000以上、かつトルエン溶媒100ml中に1g以上溶解することを特徴とする、前記記載の難燃剤に関する。

【0008】

また本発明の第2は、樹脂100重量部に対して、上記難燃剤0.1～50重量部を含有する難燃性樹脂組成物に関する。

【0009】

以下に本発明を詳述する。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の難燃剤は、分子内に芳香族炭化水素基を有し、ケイ素、ホウ素及び酸素を有する構造を分子内に含有する重合体であり、かつ重合時の欠損構造及び分子末端として有する活性基が、活性基／活性基を含まない炭化水素基の比率が1／4未満となることを特徴とする難燃剤である。好ましくは、重合体の末端部分

を除く構造が実質上、上記構造のみからなることを特徴とする。

【0011】

このような重合体は、例えばホウ酸、酸化ホウ素、ホウ酸金属塩、ハロゲン化ホウ素、ホウ酸エステルなどから選ばれる1種以上のホウ素化合物と、 SiR_3X （式中、Rは、1価の芳香族炭化水素基を示す。Xはハロゲン、水酸基、及び水酸基の脱水縮合物から選ばれる1種以上であり、複数のXは同一でも互いに異なってもよい。）で示される1種以上のケイ素化合物とを、溶媒の存在下あるいは非存在下にて、必要により加熱しながら混合することにより重合体を得た後、分子内の活性基を $\text{SiR}'_3\text{X}$ （式中、R'は、1価の芳香族炭化水素基又は炭素数1～12の1価の脂肪族炭化水素基を示す。Xはハロゲン、水酸基、及び水酸基の脱水縮合物から選ばれる1種以上であり、複数のR'は同一でも互いに異なってもよい。）で示される1種以上の単官能化合物等を用いて封鎖することにより、製造することが可能であるが、製造方法はこれらに限定されるものではなく、種々の製造方法により製造することが可能である。

【0012】

また、 SiR_3X （式中Rは1価の芳香族炭化水素基、Xはハロゲン、水酸基、及び水酸基の脱水縮合物から選ばれる1種以上であり、複数のXは同一でも互いに異なってもよい。）で示される化合物以外に、 SiX_4 、 $\text{SiR}'\text{X}_3$ 、 $\text{SiR}'_2\text{X}_2$ （式中、R'は1価の芳香族炭化水素基又は炭素数1～12の1価の脂肪族炭化水素基、Xはハロゲン、水酸基、及び水酸基の脱水縮合物から選ばれる1種以上であり、複数のXは同一でも互いに異なってもよい。）で示される1種以上のケイ素化合物を混在させて反応させることにより、種々の特性を有する難燃剤を合成することが可能である。

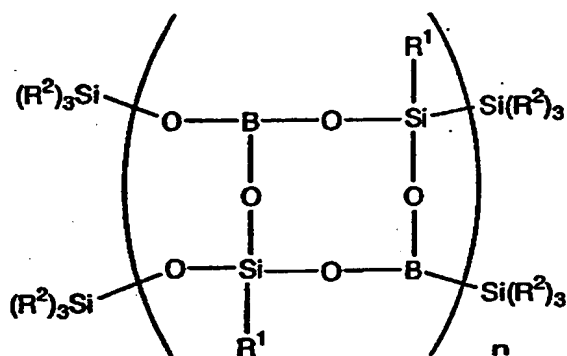
【0013】

分子内の活性基は重合に用いる原料によって異なるが、例えば SiR_3X 化合物としてXが塩素であるクロロシラン化合物を用いた場合には、 Si-Cl 基及び Si-OH 基が残存する割合が高く、Xがアルコキシル基であるアルコキシシランを用いた場合には、 $\text{Si-OR}''$ 基（R''は1価の炭化水素基）及び Si-OH 基が残存する割合が高い。またホウ素源としてホウ酸を用いた場合にはB-

OH基が残存する割合が高い。これら分子内の活性基を、例えば全てトリメチルクロロシラン等のトリ低分子量アルキルシラン化合物にて封鎖した場合には、本難燃剤の構造は以下の式で示すことができる。

【0014】

【化3】

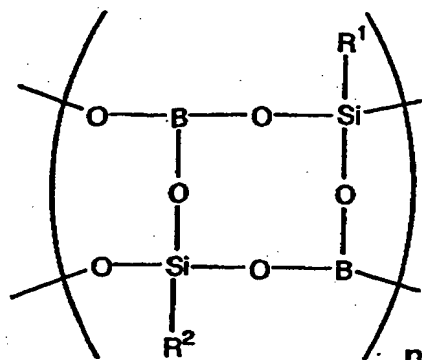


(式中、 R^1 は1価の芳香族炭化水素基を、 R^2 は炭素数1～12の1価の脂肪族炭化水素基を示し、 n は1以上の数を示す)

本発明における難燃剤は、分子内にSi-R (Rは1価の芳香族炭化水素基を示す) を有している。ここで芳香族炭化水素とは特に限定されるものではなく、芳香環上には各種の置換基がついていてもよい。好ましい芳香環としては、フェニル基、クレジル基、キシレニル基、ナフチル基、アントラセニル基、が挙げられる。またハロゲン原子、酸素、窒素、その他の元素で置換された芳香環であってもよい。また、上記構造が骨格内に含まれている必要がある以外は難燃剤中のSi上の置換基には特に限定は無い。例えばSi上の置換基の一部が炭素数1～12の脂肪族炭化水素基で置換された場合には、下記一般式4：

【0015】

【化 4】



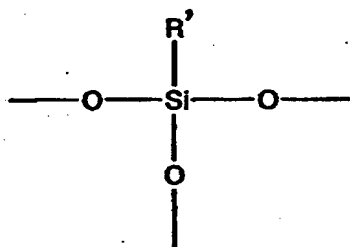
(式中 R^1 は 1 価の芳香族炭化水素基、 R^2 は炭素数 1 ～ 12 の 1 価の脂肪族炭化水素基を示し、 n は 1 以上の数を示す) のような構造が分子内に含まれる。

【0016】

難燃剤の骨格中のケイ素原子は、構造として

【0017】

【化 5】

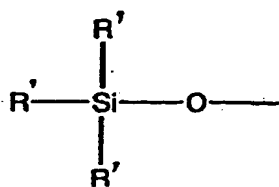


化学式 $SiR'O_{3/2}$ 単位 (以下 T 単位と略す) を分子中に主として有している。

ケイ素の結合構造としては、上記 T 単位以外に、構造として

【0018】

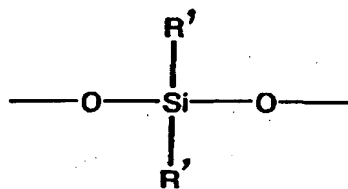
【化 6】



化学式 $SiR'_3O_{1/2}$ 単位 (以下 M 単位と略す)、構造として

【0 0 1 9】

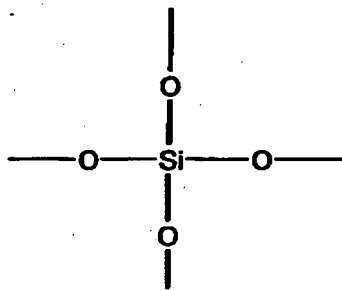
【化 7】



化学式 $\text{SiR}'_2\text{O}_{2/2}$ 単位（以下D単位と略す）、構造として

【0 0 2 0】

【化 8】



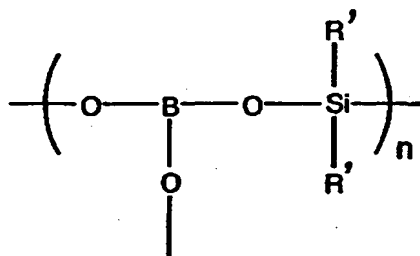
化学式 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位（以下Q単位と略す）等の構造を一部有していてもよい。

（化 5～化 7 中、R' は 1 価の芳香族炭化水素基又は炭素数 1～12 の 1 価の脂肪族炭化水素基を示す）

例えば、D 単位を有する構造であれば、同様の製造方法にて製造した場合、以下のような構造が分子内に含まれる。

【0 0 2 1】

【化 9】



（式中、R' は 1 価の芳香族炭化水素基又は炭素数 1～12 の 1 価の脂肪族炭化

水素基を示し、nは1以上の数を示す)

これらの単位の比率には特に限定はないが、好ましくはケイ素原子全数のうち、T単位を10モル%以上、より好ましくはT単位を30モル%以上、更に好ましくはT単位を50モル%以上、含有するものである。T単位が10モル%未満では、得られる難燃性樹脂組成物の難燃性が十分ではない場合がある。また、好ましくはケイ素原子全数のうち、Q単位が50モル%未満、より好ましくはQ単位が30モル%未満、更に好ましくはQ単位が10モル%未満である。Q単位が50モル%を超えると、得られる難燃性樹脂組成物の難燃性が低下したり、衝撃強度が低下したりする傾向がある。また、好ましくはケイ素原子全数のうち、D単位が80モル%未満、より好ましくはD単位が50モル%未満、更に好ましくはD単位が20モル%未満である。D単位が80モル%を超えると、得られる難燃性樹脂組成物の難燃性が低下する傾向がある。

【0022】

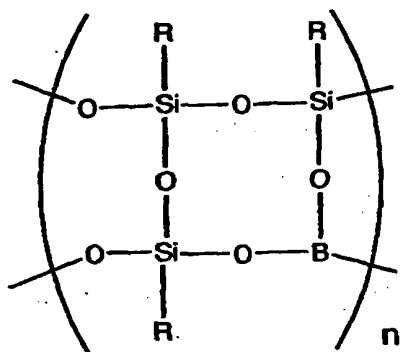
本発明の難燃剤に含まれるケイ素原子：ホウ素原子比率は特に限定されない。この比率は、出発原料の種類、反応条件、仕込み比、等により任意に変更が可能であるほか、難燃剤の分子量により、活性基を封鎖する目的で用いる化合物の割合が変化するため、任意の割合のものを容易に合成する事が可能である。

【0023】

例えば難燃剤の出発原料としてフェニルトリクロロシランとホウ酸とを用いても、実質上水を含まない条件下で反応させた場合には化2の構造が主体となるが、微量の水の存在下で反応を実施した場合には、下記一般式10に示すような構造や、その他種々の構造が混在する化合物を生じる場合がある。

【0024】

【化10】



(式中、Rは1価の芳香族炭化水素基を示し、nは1以上の数を示す)

ケイ素原子：ホウ素原子比率の好ましい割合は、モル比で100：1～1：4が好ましく、70：1～1：3がさらに好ましく、50：1～1：2が最も好ましい。ケイ素原子：ホウ素原子比率が100：1よりもケイ素原子比率が高くなると、得られる難燃性が十分でないことがある。ケイ素原子：ホウ素原子比率が1：4よりもホウ素原子比率が高くなると、得られる重合体が加水分解されやすくなるなど不安定となる傾向がある。

【0025】

本発明の難燃剤に含まれるケイ素原子に直接結合する置換基の種類は特に限定はないが、優れた難燃性を得るためには、芳香族炭化水素基が好ましい。またその他の置換基として脂肪族炭化水素基が含まれる場合には、1価の直鎖又は脂環式のアシル基が挙げられるが、より優れた難燃性を得るためにはアシル基の炭素数が1～12であるものがより好ましい。特に好ましいアシル基はメチル基である。ケイ素原子に直接結合する炭化水素基の比率には特に限定はないが、より優れた難燃性を得るためには炭化水素基の10mol%以上が芳香族炭化水素基であることが好ましく、炭化水素基の30mol%以上が芳香族炭化水素基であることがさらに好ましく、炭化水素基の50mol%以上が芳香族炭化水素基であることが最も好ましい。

【0026】

本発明の難燃剤は、合成樹脂との親和性を高めたり、各種特性を付与するために、本発明の趣旨を損なわない範囲で各種化合物を共重合させたり、各種官能基

にて変成させることができる。各種化合物を共重合させる方法には特に限定はなく、グラフト共重合体、ブロック共重合体、ランダム共重合体、末端のみ置換された共重合体、等が挙げられる。各種官能基にて変成させる方法にも特に限定はなく、官能基含有化合物を共重合する方法、難燃剤を合成した後に各種化学反応により変成させる方法、等が挙げられる。また共重合させる化合物は本発明の趣旨を損なわない範囲で特に限定は無い。共重合させる化合物の例として、エポキシ基含有化合物、ビニル基含有化合物、水酸基含有化合物、カルボニル基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、アルコキシル基含有化合物、フェニル基含有化合物、アミノ基含有化合物、アミド基含有化合物、イミド基含有化合物、メルカプト基含有化合物、ニトリル基含有化合物、エーテル基含有化合物、エステル基含有化合物、各種高分子化合物、等が挙げられる。特に添加される合成樹脂と親和性の高い置換基を有する化合物または高分子を共重合させることにより、得られた難燃性樹脂組成物の各種特性を維持させることが可能となる。

【0027】

但し本難燃剤中の活性基の割合は、活性基／活性基を含まない炭化水素基の比率が1／4未満である必要がある。活性基／活性基を含まない炭化水素基の比率は好ましく1／6未満であり、さらに好ましくは1／10未満である。活性基／活性基を含まない炭化水素基の比率が1／4以上では、難燃性が大幅に低下してしまうので好ましくない。

【0028】

ここでいう活性基とは、難燃剤単独を300℃に加熱処理したときに、活性基同士が縮合反応を生じて分子間の架橋が生じる可能性がある基を示す。本難燃剤に含まれる可能性がある代表的な活性基としては、Si-OH基、Si-Cl基、B-OH基、Si-OR^{''}基（R^{''}は1価の炭化水素基を示す。）、エポキシ基、カルボキシル基、ビニル基、等が挙げられる。

【0029】

本発明の難燃剤重合体の分子量は、重量平均分子量で1000以上が好ましく、1200以上がさらに好ましく、1500以上が最も好ましい。ここでいう重量平均分子量とは、GPC測定装置にて、溶媒としてトルエンを用い、検出器と

してUVを用いたときの、ポリスチレン換算での重量平均分子量である。重量平均分子量が1000未満の場合得られる難燃性が十分でないことがある。また分子量の上限は、溶媒としてトルエンを用いた場合にトルエンへの溶解度が1g/100ml以上となるような、溶媒に可溶な分子量である事が好ましい。トルエンへの溶解度が1g/100ml未満では、難燃剤が溶媒に不溶な状態であるので、得られる難燃性樹脂組成物の難燃性が大幅に低下するほか、得られた成形体の衝撃強度や成形加工性が低下する傾向がある。

【0030】

本発明の難燃剤を使用する場合の形状としては特に限定されず、オイル状、ゴム状、ワニス状、粉体状、ガラス状、ペレット状など任意の形状であってよい。本発明の難燃剤を使用する場合には、1種類のみを単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。2種以上の組み合わせとしては特に限定されず、重合成分やモル比が異なるもの、分子量が異なるもの等を任意に組み合わせて使用することができる。また、本発明の難燃剤には、本発明の趣旨を損なわない範囲でその他の添加物を配合することを排除するものではない。

【0031】

本発明の難燃剤は、樹脂100重量部に対して、0.1～50重量部添加することで所期の目的を達成することができる。0.1重量部未満では難燃性の改善効果が得られない場合があり、50重量部を超えると、表面性や成形加工性等が悪化する傾向がある。好ましくは0.3～30重量部であり、より好ましくは0.5～20重量部である。なお、本発明の難燃剤と、他の公知の各種難燃剤とを組み合わせて使用することにより、さらに高度な難燃性を得ることができるが、そのときには上記使用量に限定されず、さらに少量の添加量でも難燃性組成物を得ることが可能である。また、本発明の難燃剤が他の添加成分を有するときは、上記難燃剤重合体の配合量が上述の範囲となるようにすればよい。

【0032】

本発明の難燃性樹脂組成物で用いられる樹脂としては特に限定されず、難燃剤を混合することが可能な各種合成高分子化合物を用いることができる。樹脂は熱可塑性樹脂であっても熱硬化性樹脂であってもよく、また合成樹脂であっても自

自然界に存在する高分子量化合物であっても良い。本発明の難燃剤を単独で用いて十分な難燃性を得るのが困難な場合には、他の公知の各種難燃剤を組み合わせることにより高度な難燃性を発揮させることができる。

【0033】

樹脂の中でも本発明を用いて難燃化させることが容易であることから、樹脂として芳香族系樹脂を用いるのが好ましい。芳香族系樹脂とは、分子内に少なくとも1個以上の芳香環を有する樹脂を示す。

【0034】

芳香族系樹脂の中でも、芳香族ポリカーボネート系樹脂、芳香族ポリエステル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、芳香族ビニル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、N-芳香族置換マレイミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、からなる群より選択される少なくとも1種を用いるのが好ましい。これらの樹脂を単独で用いてもよく、他の各種樹脂とのアロイとして用いてもよい。

【0035】

本発明の難燃性樹脂組成物には、更に成形流動性を高めたり、難燃性を向上させるために、本発明の特性（難燃性等）を損なわない範囲で、本発明の難燃剤重合体以外のシリコーン等を添加することができる。

【0036】

本発明の難燃剤重合体以外のシリコーンとは、本発明の難燃剤重合体を除く広義のポリオルガノシロキサンのことをさし、具体的には、ジメチルシロキサン、フェニルメチルシロキサン等の（ポリ）ジオルガノシロキサン化合物；メチルシルセスキオキサン、フェニルシルセスキオキサン等の（ポリ）オルガノシルセスキオキサン化合物；トリメチルシルヘミオキサン、トリフェニルシルヘミオキサン等の（ポリ）トリオルガノシルヘミオキサン化合物；これらを重合して得られる共重合体；ポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサン等が挙げられる。ポリオルガノシロキサンである場合には、分子末端がエポキシ基、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、アミノ基、エーテル基等により置換された変性シリコーンも有用である。シリコーンの形状には特に制限はなく、オイル状、ガム状、ワニス状、粉体状、ペレット状など任意のものが利用可能である。

【0037】

更に本発明の難燃性樹脂組成物は、本発明の特性（難燃性等）を損なわない範囲で強化充填剤を組み合わせることにより、強化材料としてもよい。すなわち、強化充填剤を添加することで、更に耐熱性や機械的強度等の向上を図ることができる。このような強化充填剤としては特に限定されず、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維等の繊維状充填剤；ガラスビーズ、ガラスフレーク；タルク、マイカ、カオリン、ワラストナイト、ス멕タイト、珪藻土等のケイ酸塩化合物；炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等が挙げられる。なかでも、ケイ酸塩化合物及び繊維状充填剤が好ましい。

【0038】

また、本発明の難燃性樹脂組成物をより高性能なものにするため、フェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤等の酸化防止剤；リン系安定剤等の熱安定剤；等を1種のみで又は2種類以上併せて使用することが好ましい。更に必要に応じて、通常良く知られた、滑剤、離型剤、可塑剤、リン化合物等の難燃剤、難燃助剤、ドリッピング防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、染料、帯電防止剤、導電性付与剤、分散剤、相溶化剤、抗菌剤等の添加剤を1種のみで又は2種類以上併せて使用することもできる。

【0039】

本発明の難燃性樹脂組成物を製造するための方法としては特に限定されない。例えば、上述したような成分を必要に応じて乾燥させた後、単軸、二軸等の押出機のような溶融混練機にて、溶融混練する方法等により製造することができる。

【0040】

また、配合剤が液体である場合は、液体供給ポンプ等を用いて二軸押出機に途中添加して製造することもできる。

【0041】

本発明の難燃性樹脂組成物の成形加工法としては特に限定されず、一般に用いられている成形法、例えば、射出成形、ブロー成形、押出成形、真空成形、プレス成形、カレンダー成形、発泡成形等を利用することができる。

【0042】

本発明の難燃性樹脂組成物は、種々の用途に好適に使用することができる。好ましい用途としては、家電、OA機器部品、自動車部品等の射出成形品、ブロー成形品、押出成形品、発泡成形品等が挙げられる。

【0043】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、以下では特に断りがない限り、「部」は重量部を、「%」は重量%を意味する。

製造例 1 樹脂添加用難燃剤 (S-1) の製造

ホウ酸 (100 g、1.62 mol) を含むピリジン溶液 (1 L) に、氷冷下、フェニルトリクロロシラン (342.7 g、1.62 mol) を滴下し、滴下終了後ホウ酸粉末が無くなってから5時間加熱し、環流下反応を行った。その後トリメチルクロロシラン (176 g、1.62 mol) を加えてさらに1時間環流反応させた後、過剰の水を加えてさらに1時間還流反応させてから反応を終了した。反応混合物は2N-塩酸で中和し、ジエチルエーテル (500 mL) で抽出した。得られた溶液は無水硫酸ナトリウムで乾燥し、真空下溶剤を留去することにより化合物を得た。GPC分析の結果、重量平均分子量は3000 (ポリスチレン換算、UV検出器、トルエン溶媒) であった。得られた化合物は、IR分析の結果 1360 cm^{-1} 付近にB-O結合由来のピークを示し、 1430 cm^{-1} 付近にSi-Ph結合由来のピークを示した。NMRによる分析の結果、ケイ素原子全数中、 $\text{Me}_3\text{-Si-O}_{1/2}$ 結合が17モル%、 $\text{Ph-Si-O}_{3/2}$ 結合が83モル%、(OH基)/(Ph基+Me基) 比率が1/16であった。トルエン溶解度は100 g/100 ml以上であった。

製造例 2 樹脂添加用難燃剤 (S-2) の製造

ホウ酸 (100 g、1.62 mol) を含むピリジン溶液 (1 L) に、氷冷下、フェニルトリクロロシラン (257 g、1.22 mol) 及びメチルフェニジクロロシラン (77.4 g、0.40 mol) を滴下し、滴下終了後5時間加熱環流下反応を行った。その後トリメチルクロロシラン (176 g、1.62 mol) を加えてさらに1時間環流反応させた後、過剰の水を加えてさらに1時間

還流反応させてから反応を終了した。反応混合物は2N-塩酸で中和し、ジエチルエーテル(500 mL)で抽出した。得られた溶液は無水硫酸ナトリウムで乾燥し、真空下溶剤を留去することにより化合物を得た。分子量はGPC分析の結果、 $M_w = 18000$ (ポリスチレン換算、UV検出器、トルエン溶媒)であった。NMRによる分析の結果、 $\text{Me}_3 - \text{Si} - \text{O}_{1/2}$ 結合が9モル%、 $\text{PhMe} - \text{Si} - \text{O}_{2/2}$ 結合が22モル%、 $\text{Ph} - \text{Si} - \text{O}_{3/2}$ 結合が69モル%、(-OH基) / (Ph基+Me基) 比率が1/21であった。トルエン溶解度は100 g/100 mL以上であった。

参考製造例1 シリコン化合物(Si-1)の製造

メチルイソブチルケトン溶液(1 L)中にフェニルトリクロロシラン(342.7 g、1.62 mol)を溶解し、ドライアイス+メタノールにて冷却しながら、6時間かけて純水500 mLを滴下した後、1時間常温にて反応を行った。その後トリメチルクロロシラン(176 g、1.62 mol)を加えてさらに1時間環流して反応を終了した。終了後、洗浄水が中性となるまで純水にて洗浄を繰り返した。真空下溶剤を留去することにより目的のシルセスキオキサン化合物を得た。GPC分析の結果、重量平均分子量=3500 (ポリスチレン換算、UV検出器、トルエン溶媒)であった。NMRによる分析の結果、ケイ素原子全数中、 $\text{Me}_3 - \text{Si} - \text{O}_{1/2}$ 結合が10モル%、 $\text{Ph} - \text{Si} - \text{O}_{3/2}$ 結合が90モル%、-OH基はNMRによる検出限界値以下であった。トルエン溶解度は100 g/100 mL以上であった。

参考製造例2 樹脂添加用難燃剤(Sx-1)の製造

ホウ酸(100 g、1.62 mol)を含むピリジン溶液(2 L)に、氷冷下、フェニルトリクロロシラン(342.7 g、1.62 mol)を滴下し、5時間、環流下反応を行った。その後、過剰の水を加えてさらに1時間還流反応させてからトリメチルクロロシラン(17.6 g、0.162 mol)を加えてさらに3時間環流して反応を終了した。反応混合物は2N-塩酸で中和し、ジエチルエーテル(500 mL)で抽出した。得られた溶液は無水硫酸ナトリウムで乾燥し、真空下溶剤を留去することにより化合物を得た。分子量はGPC分析の結果、 $M_w = 20000$ (ポリスチレン換算、UV検出器、トルエン溶媒)であった。

。NMRによる分析の結果、ケイ素原子全数中、 $\text{Me}_3-\text{Si}-\text{O}_{1/2}$ 結合が7モル%、 $\text{Ph}-\text{Si}-\text{O}_{3/2}$ 結合が93モル%、 $(-\text{OH基}) / (\text{Ph基} + \text{Me基})$ 比率が2/3であった。トルエン溶解度は100g/100ml以上であった。

参考製造例3 樹脂添加用難燃剤 (Sx-2) の製造

ホウ酸 (100g、1.62mol) を含むピリジン溶液 (1L) に、氷冷下、フェニルトリクロロシラン (342.7g、1.62mol) を滴下し、滴下終了後300℃まで加熱して溶媒を除去しながら反応を行った。その後トリメチルクロロシラン (176g、1.62mol) を加えてさらに3時間加熱反応させた後、冷却して水を加えながらさらに1時間反応させて終了した。得られたものはトルエンに不溶のため、GPC分析での分子量測定は不可能であった。NMRによる分析の結果、ケイ素原子全数中、であった。ケイ素原子全数中、 $\text{Me}_3-\text{Si}-\text{O}_{1/2}$ 結合が1モル%、 $\text{Ph}-\text{Si}-\text{O}_{3/2}$ 結合が99モル%、 $(-\text{OH基}) / (\text{Ph基} + \text{Me基})$ 比率が1/15であった。トルエンには溶解しなかった。

実施例1

樹脂組成物の調製

粘度平均分子量が約22000のビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂 (A-1) 100重量部、製造例1で製造した樹脂添加用難燃剤 (S-1) 5重量部、並びに、燐系及びフェノール系安定剤としてそれぞれアデカスタブHP-10及びAO-60 (いずれも旭電化製で商品名) 各0.1重量部、テトラフルオロエチレンとしてポリフロンFA-500 (ダイキン工業製商品名) 0.2重量部、を予めドライブレンドした後、シリンダー温度を270℃に設定したペント付き二軸押出機 [TEX44 (商品名) : 日本製鋼所製] のホッパーに供給し熔融押出することにより、樹脂組成物を得た。

試験片の作成

得られたペレットを120℃にて5時間乾燥させた後、35t射出成形機を用い、シリンダー温度270℃、金型温度50℃にて厚み0.9mm、1.6mm、3.2mmのバー (幅12mm、長さ127mm) を作成して下記の評価を行

った。結果を表 1 に示す。

評価方法

- ・難燃性：UL-94 規格に従い、厚み 0.9 mm、1.6 mm バーの難燃性を V 試験で評価した。
- ・耐衝撃性：ASTM D-256 に従い、厚み 3.2 mm バーの 23℃ ノッチ付きアイソット衝撃試験で評価した。
- ・成形品外観：得られた試験片の透明性、表面性、等を目視にて評価した。

実施例 2～4 及び比較例 1～5

難燃剤添加量、難燃剤種を表 1 に示した部数に変更した以外は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。こうして得られたペレットから、上と同様にして各試験片を作成した。これらの試験片で上記評価方法を実施した。評価結果を表 1 に示す。

【0044】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
合成樹脂	PC	100	100	100	100	100	100	100	100	100
難燃剤	S-1	5	3	10	5	-	-	-	-	100
	S-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Si-1	-	-	-	-	-	5	-	-	-
	Sx-1	-	-	-	-	-	-	5	-	-
	Sx-2	-	-	-	-	-	-	-	5	-
難燃性 1.6mm	総燃焼時間(秒)	6	30	1	15	255	75	96	240	成形不可
	判定	V-0	V-0	V-0	V-0	規格外	V-1	V-1	規格外	-
難燃性 0.9mm	総燃焼時間(秒)	29	40	4	38	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	-
	判定	V-0	V-0	V-0	V-0	規格外	規格外	規格外	規格外	-
成形品外観	目視	透明	透明	透明	透明	透明	不透明	半透明	つがえる	-
衝撃強度	J/m	700	720	680	730	750	650	140	100	-

表 1 に示す通り、実施例ではいずれも薄い厚みの試験片であっても非常に良好な難燃性を示し、かつ耐衝撃性良好、成形品外観はほぼ透明であるのに対し、比較例 1 では難燃剤を用いていないため難燃性が劣っている。また比較例 2 では難

燃剤として本発明とは異なるシリコーン重合体を用いたため、特に薄い試験片での難燃性が劣っているほか、成形品が不透明となる。また比較例 3、4 では本発明の範囲外の化合物を難燃剤として用いたため、難燃性、耐衝撃性、等が低下していることがわかる。比較例 5 では難燃剤の添加量が本発明の範囲外であるため、成形加工が困難であった。

実施例 5～12 及び比較例 6～13

合成樹脂として、以下の物を用い、表 2～3 に示した割合で合成樹脂及び難燃剤を配合した以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。

- ・PET：対数粘度 0.70 のポリエチレンテレフタレート樹脂
- ・PBT：対数粘度が 1.20 のポリブチレンテレフタレート樹脂
- ・PPE：対数粘度が 0.50 のポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレン）エーテル樹脂
- ・HIPS：ブタジエン・スチレン共重合樹脂である（新日鐵化学株式会社製商品名）エスチレンHI H-53
- ・ABS：アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合樹脂である（鐘淵化学工業株式会社製商品名）カネカMUH E-1300
- ・PMI：スチレン・N-フェニルマレイミド・無水マレイン酸共重合樹脂である（電気化学工業株式会社製商品名）IPポリマーMS-NA

【0045】

【表 2】

合成樹脂	実施例5 実施例6 実施例7 実施例8 比較例6 比較例7 比較例8 比較例9									
	PC	PET	PBT	ABS	S-1	判定	規格外	規格外	規格外	規格外
難燃性1.6mm	80	20	-	-	6	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	80	-	20	-	8	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	80	-	-	20	10	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	80	-	100	-	20	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
難燃性1.6mm	75	25	-	-	-	規格外	規格外	規格外	規格外	規格外
	80	-	20	-	-	規格外	規格外	規格外	規格外	規格外
	80	-	-	20	-	規格外	規格外	規格外	規格外	規格外
	80	-	-	-	-	規格外	規格外	規格外	規格外	規格外

【0 0 4 6】

【表 3】

実施例9 実施例10 実施例11 実施例12 比較例10 比較例11 比較例12 比較例13									
		80	-	-	-	80	-	-	-
合成樹脂	PC	20	80	-	-	20	80	-	-
	PMI	-	20	-	-	-	20	-	-
	ABS	-	-	-	-	-	-	-	-
	PPE	-	-	80	50	-	-	80	50
	HIPS	-	-	20	50	-	-	20	50
難燃性		6	15	12	20	-	-	-	-
難燃性1.6mm判定		V-0	V-0	V-0	V-0	規格外	規格外	規格外	規格外

表2～3に示すように、いずれも本発明の難燃剤を添加することにより難燃性が向上していることがわかる。

【 0 0 4 7 】

【発明の効果】

本発明の難燃剤は、塩素、臭素、リン、窒素、等一般に用いられている難燃剤

を用いなくても少量の添加で非常に優れた難燃性を示し、合成樹脂が本来有する特徴を損なうことも少ない。また種々の合成樹脂に対して難燃化効果を有しており、かつ安価な原料を用いて比較的容易に合成することが可能である。このような難燃剤は工業的に非常に有用である。

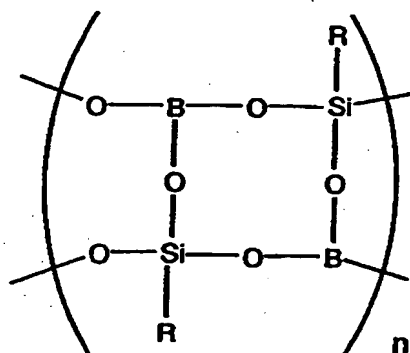
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 臭素、塩素、リン、窒素、等の原子を実質的に含有せず、少量の添加量で高度な難燃性を発揮し、かつ安価である新規な難燃剤を提供する。

【解決手段】 下記構造を分子内に含有し、かつ活性基／活性基を含まない炭化水素基の比率が 1 / 4 未満である難燃剤。

【化 1 1】



(式中、Rは1価の芳香族炭化水素基を示し、nは1以上の数を示す)

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名	鐘淵化学工業株式会社